

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-524513

(P2003-524513A)

(43) 公表日 平成15年8月19日 (2003.8.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 2/20		B 0 1 J 2/20	4 F 0 7 0
B 2 9 B 9/10		B 2 9 B 9/10	4 F 2 0 1
C 0 8 J 3/12	C E Z	C 0 8 J 3/12	C E Z Z 4 G 0 0 4
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	
23:00		23:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-567297(P2000-567297)  
 (86) (22) 出願日 平成11年8月26日 (1999.8.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成13年2月28日 (2001.2.28)  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 9 4 0 2  
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 1 2 2 0 5  
 (87) 国際公開日 平成12年3月9日 (2000.3.9)  
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 9 8 , 5 7 9  
 (32) 優先日 平成10年8月31日 (1998.8.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)  
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 3 7 9 , 8 4 6  
 (32) 優先日 平成11年8月24日 (1999.8.24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

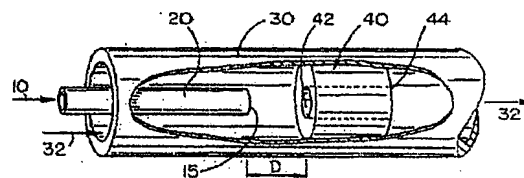
(71) 出願人 イーストマン ケミカル カンパニー  
 アメリカ合衆国, テネシー 37660, キン  
 グSPORT, ノース イーストマン ロ  
 ード 100  
 (72) 発明者 ネイラー, デビット マーク  
 アメリカ合衆国, テネシー 37660, キン  
 グSPORT, トールウッド ドライブ  
 2004  
 (72) 発明者 シェーラー, ポール キース  
 アメリカ合衆国, テネシー 37604, ジョ  
 ンソン シティ, ノッティンガム プレイ  
 ス 1011  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

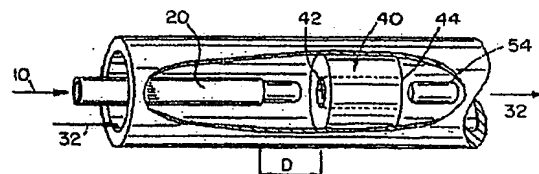
(54) 【発明の名称】 粘稠物質からの離散ペレットの形成方法

## (57) 【要約】

粘稠物質からペレットを製造する方法は、第1の導管  
 (20) から第1のゾーンのペレット化流体中に粘稠物  
 質を押出し；そして押出された粘稠物質とペレット化流  
 体とを、第1のゾーンに比べてペレット化流体の速度が  
 増加し且つ圧力が段階的に低下する第2のゾーンに移動  
 させる工程を含む。この工程変化の組み合わせによっ  
 て、ペレット化流体が粘稠物質に及ぼす力が実質的に均  
 一なサイズ分布を有する離散ペレットを充分に形成する  
 のに充分な力を生ずる。



A



B

【特許請求の範囲】。

【請求項1】 a. 第1のゾーンにおいて第1の速度で流れているベレット化流体中に粘稠物質を第1の導管の第1の開口部から押出し；そして

b. 押出された粘稠物質とベレット化流体を、第1のゾーンに比べて段階的に低下した圧力を有し且つベレット化流体の速度が第2の速度まで増加する第2のゾーンに移動させて、実質的に均一なサイズ分布の離散ベレットを形成せしめることを含んでなる、粘稠物質から離散ベレットを形成する方法。

【請求項2】 前記第2のゾーンが、粘稠物質及びベレット化流体が入るのに必ず通る第2の開口部を有し、且つ第1のゾーンが、第1のゾーンの近傍の第1の導管の末端から第2のゾーンの第2の開口部までの距離によって定義される長さを有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記第1の開口部の横断面の寸法が、第2の開口部の横断面の寸法より小さい請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記ベレットが、第1のゾーンの長さに正比例する長さを有する請求項2に記載の方法。

【請求項5】 前記粘稠物質が40,000センチポアズより大きい粘度を有する請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記第2の速度が3ft/秒より大きい請求項5に記載の方法。

【請求項7】 前記粘稠物質が、エステルならびにPET及びPENからなる群のポリエステル；セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、エチルセルロース、メチルセルロース及びベンジルセルロースからなる群から選ばれるセルロース誘導体；ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選ばれるポリオレフィン；ポリアミド；ポリスチレン；前記ポリマーのコポリマー、ならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項8】 a. 第1の速度で流れている第1のゾーンのベレット化流体中に粘稠物質を第1の導管の第1の開口部から押出し；そして

b. 該ベレット化流体流を、第2の流体速度を生成し且つ第2のゾーンにおける。

【請求項18】 前記ベレット化流体が多相流体混合物である請求項8に記載の方法。

【請求項19】 前記第1の開口部の横断面の寸法が第2の開口部の横断面の寸法より小さい請求項9に記載の方法。

【請求項20】 前記第1の開口部の横断面の寸法が第2の開口部の横断面の寸法より大きい請求項9に記載の方法。

【請求項21】 前記第1の開口部の横断面の寸法が第2の開口部の横断面の寸法に等しい請求項9に記載の方法。

【請求項22】 a. 第1の導管中に粘稠物質を供給し；

b. 一部分が第1の導管を取り囲む第2の導管中に第1の速度で流れるベレット化流体流を供給し；

c. 第1の導管中の第1の開口部から、第1のゾーン中の該ベレット化流体流中に該粘稠物質を押出し；そして

d. 該ベレット化流体流を、制限手段を含む第2のゾーンに通す工程を含んでなり、

該制限手段が、流体妨害表面と該流体妨害表面中の第2の開口部を有し、第1の開口部と実質的に一直線に配置され、

該第2のゾーンにおいては第1のゾーンに比べて流体圧力を段階的に低下させ、且つ流体速度を増加させることにより平均サイズ分布の標準偏差が12%未満の実質的に均一なサイズを有する離散ベレットを形成する粘稠物質から離散ベレットを製造する方法。

【請求項23】 前記第1のゾーンが、第1の開口部から第2の開口部までの距離によって定義される長さを有し、且つ該距離がゼロより大きい請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記粘稠物質が、エステルならびにPET及びPENからなる群のポリエステル；セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、エチルセルロース、メチルセルロース及びベンジルセルロースからなる群から選ばれるセルロース誘導体；ポリエチレン及びポリプロピレ

るベレット化流体の圧力を第1のゾーンに比べて段階的に低下させる制限手段を含む第2のゾーンに通して、平均サイズ分布の標準偏差が12%未満の実質的に均一なサイズを有する離散ベレットを形成せしめる

工程を含んでなる、粘稠物質から離散ベレットを製造する方法。

【請求項9】 前記制限手段が、第1の導管の第1の開口部と実質的に一直線に配置された第2の開口部を含む請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記ベレット化流体流が中を流れる、前記第1の導管を少なくとも一部分取り囲む第2の導管を更に含み、前記制限手段が、第2の導管中におけるベレット化流体の流れを妨害するための表面を含み、且つ第2の開口部が該液体妨害表面を通る通路を提供する請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記第1のゾーンが、第1の開口部から第2の開口部までの距離によって定義される長さを有し、且つ該距離がゼロより大きい請求項9に記載の方法。

【請求項12】 第1の速度に対する第2の速度の比が3より大きい請求項8に記載の方法。

【請求項13】 第1の速度に対する第2の速度の比が5より大きい請求項8に記載の方法。

【請求項14】 前記粘稠物質が、エステルならびにPET及びPENからなる群のポリエステル；セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、エチルセルロース、メチルセルロース及びベンジルセルロールからなる群から選ばれたセルロース誘導体；ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選ばれたポリオレフィン；ポリアミド；ポリスチレン；前記ポリマーのコポリマー、ならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項8に記載の方法。

【請求項15】 前記ベレットの平均サイズ分布の標準偏差が10%未満である請求項8に記載の方法。

【請求項16】 前記ベレットの平均サイズ分布の標準偏差が5%未満である請求項8に記載の方法。

【請求項17】 前記ベレット化流体が単相流体である請求項8に記載の方

ンからなる群から選ばれたポリオレフィン；ポリアミド；ポリスチレン；前記ポリマーのコポリマー、ならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項22に記載の方法。

【請求項25】 前記ベレットの平均サイズ分布の標準偏差が5%未満である請求項22に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 発明の背景

## 発明の分野

本発明は、溶液及び溶融液を含む粘稠物質からペレットを形成する方法に関する。より詳しくは、本発明は、段階的圧力及び流体速度の増加を用いて、粘稠物質からペレットを形成する方法に関する。本方法は、約40、000センチポアズより大きい粘度を有する粘稠物質から、実質的に均一な寸法を有するペレットを製造するのに特に有用である。

【0002】

## 関連技術の説明

ポリマーペレットは商業的にはいくつかの異なる方法で形成されている。粘稠なポリマー溶液及び溶融液をペレット化するための現行の方法は、機械的な性格が強い。これらの装置は、刃、ワイヤーもしくはポンプを用いてポリマーストランドをペレットに切断するか、液体ポリマーペレットを可動トレイ上に滴下してペレットに硬化させるか、または液体ポリマーのストランドを振動させてペレットにすることを含む。これらの方法は機械的であるため、維持費、エネルギー費及び労務費が製品の総製造コストのかかなりの部分を占める可能性がある。

【0003】

粘稠物質溶液及び溶融液のペレット成形は、商業的規模で広く実施されている。現行のやり方は、以下のペレット成形系の多くの異なる変形を含む：

1. 水中のペレットカッター。これらの装置は、一組の刃またはポンプを用いて、ポリマーストランドをペレットに切断する。刃は、ポリマーがダイ前面から押し出される直後に、またはダイ前面から下流にある程度の距離を置いた位置に配置されることが出来る。この方法は水中で実施される。

【0004】

2. パステル（半球形ペレット）は、商標「SANDVIK ROTOFORM PROCESS」として知られている方法のような方法を用いて形成できる。この方法においては、液体ポリマーの小塊が可動スチールベルト上に滴下される

溶媒中溶液が得られる。例えば、セルロースアセテートの製造においては、セルロースは、セルロース系物質の酢酸を存在下において無水酢酸及び触媒と接触させることによってアセチル化される。酢酸は、形成されるセルロースアセテートを溶解させて、「酸ドープ」と称される極めて重い粘稠な溶液を生成する。通常は加水分解後に、セルロースアセテートのこの溶液は、酸濃度が、酸がセルロースアセテートを溶解状態に保持できない点に達するまで水を添加することによって沈澱させられる。

【0011】

「溶剤ドープ」と称される有機溶剤溶液からのセルロースアセテートまたは二次セルロース物質の単離は、広範囲にわたって研究されてきた。セルロースアセテート、すなわち、平均置換度が概ね2.5のセルロースアセテートをアセチル化及び加水分解工程によって製造する公知の方法では、セルロースアセテートの酢酸・水混合物中溶液が生成される。前述の通り、セルロースのアセチル化において得られる反応混合物からセルロースアセテートを沈澱させる1つのやり方は、ペレットの形態の反応混合物をより大量に水中に投入することである。

【0012】

従って、可動部分をほとんどまたは全く持たない装置を用いて別々に識別できるペレットを形成する方法へのニーズがある。さらに、粘稠物質から実質的に均一な寸法のペレットを製造することへのニーズもある。

【0013】

## 発明の要約

本発明は、粘稠物質からの離散ペレットの形成方法、すなわち、ポリマー溶液及び溶融液のような粘稠物質から離散ペレットを製造する方法を提供する。簡潔に言えば、この方法においては、粘稠物質のストランドは、ペレット成形流体が、比較的ゆっくり移動する第1のゾーンを通過して押出されてから、ペレット成形流体が速く移動する第2のゾーンに入る。第1のゾーンはペレットの長さを決定し、第2のゾーンは、押出されているストランドからペレットを分離することによってペレットを形成するのに役立つ。本方法の利点は、粘稠物質からペレットを形成するのに可動部分を必要としないことである。この方法は、粘稠物質を第

。ベルトは水冷される。水は、ポリマーを冷却及び凝固させて、ペレットを形成するのに役立つ。

【0005】

3. 微小球技術は、直径0.2～5mmの範囲の球状ビーズを製造する。液体ポリマーは振動ノズルを通してポンプ輸送され、流体の流れが散って均一な液滴となる。この方法は、現行では低粘度溶液に限定されている。

【0006】

米国特許第3,414,640号は、セルロースエステルグラニュールの沈澱及び形成方法を開示している。セルロースエステル溶液はダイ孔を通して押出され、ダイ孔から押出されるポリマーは、その表面上を周期的にスワイプする刃によってグラニュールに切断される。

【0007】

米国特許第3,213,170号は、ダイ開口部から物質を連続的に押し出し、そして気体流を押出方向と垂直に向けることによって、押出された物質を開口部から強制的に切り取ることによる、粒状物質の製造方法を開示している。

【0008】

米国特許第4,192,838号は、セルロースアセテートドープからの繊維の製造方法を開示している。この方法は、細管針を用いて、ポリマー溶液をベンチュリオリフィスのスロートに導入する。この方法では、形態及び寸法が天然繊維に類似したセルロースエステル微繊維（fiber）を製造できる。

【0009】

米国特許第4,013,744号は、溶融熱可塑性ポリマーのストランドをオリフィスを通して、10～100m/秒で流れる流体の推進ジェットによって作られる剪断勾配ゾーンに押出することによるフィブリドの製造方法を開示している。

【0010】

セルロースの有機誘導体、特にセルロースの有機エステル、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート及びセルロースブチレートの製造においては、有機酸によるセルロースのエステル化によって、セルロース誘導体の酸

1の導管から第1のゾーン中のペレット成形流体中へ押し出し；そして押出された粘稠物質とペレット成形流体を、第1のゾーンより比較的低い圧力を有する第2のゾーンに移すことによって、ペレット成形流体と粘稠物質の速度を実質的に増加させて離散ペレットを形成する工程を含む。

【0014】

本発明の好ましい実施態様において、本方法は、第1の導管中に粘稠物質を供給し；少なくとも一部分が第1の導管を取り囲む第2の導管中にペレット成形流体を供給し；第1の導管から、第1のゾーン中のペレット成形流体流中に粘稠物質を押し出し；そしてペレット成形流体流と押出された粘稠物質とを、ペレット成形流を制限するか部分的に阻害する手段を有する第2のゾーンに通すことによって、ペレット成形流体流の速度を実質的に増加させ、ペレット成形流体圧を段階的に低下させ且つ粘稠物質から離散ペレットを形成することを含む。

【0015】

本発明の目的は、粘稠物質から実質的に均一な寸法を有する離散ペレットを形成でき且つペレットの形成に可動部分が必要であるという欠点を克服する方法を提供することにある。

【0016】

本発明の他の目的及び利点は、以下の説明及び添付図面を考慮すれば当業者にはより明白になるであろう。図の様々な描写において、同様の参照数字は類似の部分を示すものとする。

【0017】

## 図面の簡単な説明

本明細書中に組み入れられて、本明細書の一部を構成する添付図面は、本発明の実施態様を示すものであり、この「図面の簡単な説明」と共に、本発明の原理を説明するのに役立つ。

【0018】

## 発明の詳細な説明

本発明によれば、粘稠物質の離散ペレットの形成方法が提供される。理論によって束縛するつもりはないが、本発明は圧力の段階的変化及び押出物表面への剪

断力を使用して、ペレットを形成すると考えられる。

#### [0019]

本発明の方法の一実施態様をより詳細に説明するために図1A～2Dを参照する。ペレット化するための粘稠物質10は、第1の導管20の第1の開口部15を通過して第1のゾーンにポンプ輸送または押出される。第1の導管20は、少なくとも一部分が、ペレット化流体32が流れる外部ジャケットまたは第2の導管30によって周囲が取り囲まれている。第1のゾーンは、第1の開口部15から第2のゾーン40（低圧ゾーンまたは絞りゾーン（constriction zone）とも称する）の初めまでの距離「D」と定義される、「間隙長さ」とも称する長さを有する。

#### [0020]

図1A及び1Bにおいて、第2のゾーン40は外部管30の内側に存在する、直径の減少した管の短い部分として示されている。直径の減少した管は、動かない、すなわち、固定された位置を与えるように第2の導管30の内側に付けられてもよいし、距離Dを変化させる、結果として、第1のゾーンの長さを変化させる手段を用いて装着されてもよい。

#### [0021]

図2のゾーンまたは絞りゾーン40は、導管30に比べてペレット化流体流の横断面積を減少させることにより、第1のゾーンに比べてペレット形成流体の圧力を段階的に低下させ、ペレット形成流体の速度を増加させる。第2のゾーン40は、ペレット形成流体の通過を妨げるかまたは阻害する制御手段を含む。制御手段は、流体不透過性または半不透過性表面を有する任意の物質から作られることができる。絞りゾーン40はさらに、ペレット及びペレット形成流体が通過できるように制限手段を通る通路を提供するための第2の開口部を制限手段中に含む。図示した実施態様において、第2のゾーン40中の第2の開口部42は第1の導管20の第1の開口部15と実質的に一直線に配置されている。第1のゾーンにおける第1の導管30の内径から絞りゾーン40の第2の開口部42へと直径が突然変化することによって、絞りゾーン40の開口部42の近傍において、ペレット化流体速度が局部的に速くなり、圧力が段階的に低下する。押出され

明に従ってペレット長さの制御を維持するためにはゼロより大きくなければならない。

#### [0025]

本発明の内部導管及び外部導管の好ましい実施態様は、図面中では円筒形を有するものとして示してあるが、本発明の範囲から逸脱しなければ、円形以外の横断面を有する導管も使用できる。例えば、第1の導管と第2の導管は、生成物の目的用途に応じて正方形、三角形または溝のついた形状であることができる。

#### [0026]

さらに、内部管開口部は種々の形状を有することができる。例えば、第1の導管20の開口部15は、鈍いまたは四角に切られた、鋭い刃を持った、凹、凸、角を丸められたまたはそれらの組み合わせである縁を有することができる。

#### [0027]

制限流路の入り口42と出口44とは、絞りゾーン40に流入し且つ絞りゾーン40から流出する水流に影響を与えるために別の形状を取ることできる。例えば、開口部は凹または凸であることができる。図示した実施態様においては、第2ゾーン40の制限手段は、内部管20及び外部管30の中心線に実質的に垂直な表面を含む。開口部42はこの表面を貫いて伸びて、ペレット及びペレット化流体が通過する流路を定める。

#### [0028]

図2A～2Dを参照して、ペレットの形成についてより詳細に説明する。粘稠物質は、管20の第1の開口部15において第1のゾーンのペレット化流体32中に押出される。ペレット化流体32は内部管20の外径と外部管30の内径によって規定される容量で流れている。ペレット化流体は、速度（ $V_1$ ）で移動していることが図示されている。粘稠物質のストランドが第2の開口部42に達すると、絞りゾーン40において減少した圧力と増大した流体速度によって、押出されているストランドに対する力が増大し、その力によってストランドが切り取られ、新しいペレットが形成される。切れ目52は開口部15またはその近傍で形成され、新しく形成されたペレット54は、ペレット化流体によって流体速度（ $V_2$ ）で運び去られる。ペレットの形成は、粘稠物質ストランドが第2の開口

た粘稠物質ストランドが第2の開口部42に達すると、増加した局部ペレット化流体速度及び低圧によって、粘稠物質ストランドを結合させる内部凝集力を超える力が生じる。その結果、ペレットが形成され、引き離される。図1B及び2Dに示されるように、ペレット及びペレット化流体は絞りゾーン40を通過して流れ、下流へと進む。

#### [0022]

理論によって拘束するつもりはないが、本発明の方法は、圧力の段階的低下と粘稠物質に及ぼされる剪断力の増加によって、粘稠物質をペレットに分割すると考えられる。これは、第1のゾーン中の第2の導管の横断面積に比べて通路の横断面積を低下させることにより、絞りゾーン中のペレット化流体の速度を増加することによって達成される。この低下した圧力と増加したペレット成形流体速度が、ストランド上の抵抗を増大する。従って、絞りゾーンにおけるペレット化流体の流量は、粘稠物質の凝集結合を破壊するのに充分な力を発生または生成するのに十分に大きくなくてはならない。

#### [0023]

図示したように、絞りゾーン40は、ペレット化流体及びペレットが必ず通過する実質的に環状の部材である。しかし、絞りゾーン40は第2の開口部42の近傍において圧力の段階的低下を生じる任意の形状であることもできる。ペレットが、第2の開口部42を閉塞させることなく、ペレット化流体と共に第2のゾーン40を通過できるように、第2の開口部42の直径は第1の導管20の内径よりも大きいのが望ましい。しかし、ペレット化されている粘稠物質の物理的性質によっては、第2の開口部42は、粘稠物質が押出される第1の導管の開口部15の直径に等しいかまたはそれよりわずかに小さい寸法であることができる。

#### [0024]

ペレットの長さは、第1の開口部15から第2の開口部42までの長さである第1のゾーンの距離「D」によって決定される。この距離Dは本明細書中では間隙長さとも称する。間隙長さを変化させることによって、種々の長さのペレットを形成できる。また、間隙長さを内部管オリフィス15の内径に概ね等しく設定することによって球形ペレットを形成することが可能である。間隙長さは、本発

明に従ってペレット長さの制御を維持するためにはゼロより大きくなければならない。

#### [0029]

図示される通り、ペレット化流体は、押出されている粘稠物質の流れと実質的に同一の方向に移動している。しかし、ペレット化流体は、粘稠物質の流れに対して任意の方向に移動していてもよい。本発明の方法においてペレット化流体及び粘稠物質にとって唯一重要なことは、絞りゾーンの第2の開口部42を通る一致した流体流を有することである。

#### [0030]

ペレット化流体は、絞りゾーンにおいて段階的圧力低下及び流体速度の増加を生じる任意の流体または流体混合物であることができる。適当なペレット化流体としては、単相流体系、例えば、水、水-酸混合物、水-塩基混合物、液体-溶剤混合物、例えば、水-アセトン、水-メチルエチルケトン、空気、水蒸気及び窒素；または二相液体-気体混合物、例えば、水-空気及び/もしくは窒素、水-酸-空気及び/もしくは窒素混合物、水-塩基-空気及び/もしくは窒素混合物、液体-溶剤-空気及び/もしくは窒素混合物、例えば、水-アセトン-空気及び/もしくは窒素、水-メチルエチルケトン-空気及び/もしくは窒素などが挙げられる。

#### [0031]

絞りゾーンにおける妨げられていない平均速度（ $V_2$ ）は、ペレットが形成されるためには最小値より速く保たなければならない。流量が最小流量より少ないと、押出されているポリマーはペレットに切れず、代わりに長いストランドが形成される。例えば、粘稠物質が、約1/2ポンド/分の流量及び約40、000センチポアズ（cp）より大きい粘度を有する酢酸セルロースのようなセルロースエステル（酸または溶剤ドープ）である場合には、絞りゾーン中のペレット化流体の線速度（ $V_2$ ）は、長いストランドが生じないように約3フィート/秒（ft/sec）より大きくなければならない。粘稠物質のレオロジーによっては、3 ft/sec未満の流速（ $V_2$ ）を使用することが予測できる。

## 【0032】

本発明の方法は、種々の粘稠物質の融散ペレットの製造に使用できる。適当な物質の非限定的例としては以下のものが挙げられる：PET及びPENを形成するための、ジカルボン酸、例えば、テレフタル酸及びナフタレン酸とジオール、例えばエチレングリコール及びジエチレングリコールとのエステル及びポリエステル；セルロースの有機エステル及びエーテルのようなセルロース誘導体、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、エチルセルロース、メチルセルロース及びベンジルセルロース；ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン；ポリアミド；ポリステレン；前記ポリマーのコポリマー、ならびにそれらの混合物。さらに、本発明に従って押出してペレットに形成できる物質は、ストランドを結合させる内部凝集力を超える抵抗力を生成するようにストランドの外周に沿って通って流されている流体によってペレットに切り取られることができるストランドの形態となるのに必要な特性を有する任意の物質とすることができる。

## 【0033】

この方法は、流体流のための2つの導管20及び30を有するものとして図示及び説明するが、この方法はこのような形状に限定されないことを理解されたい。例えば、1個またはそれ以上の開口部を有する2枚のダイブレードを使用できる。第1のダイブレードは、粘稠物質を押し出し、ペレット化流体及び粘稠物質が通って流れる第2のダイブレードは、第1のダイブレードからある距離Dに配置される（図示せず）。従って、本発明に従ってペレットを形成できる他の形状も使用できる。

## 【0034】

本発明をさらに以下の例中で説明する。例中において、一連の実験に共通の変数を、各実験の具体的な結果と共に記載する。全ての例中において、内部管中にはセルロースアセテートドーブを注入し、ペレット成形流体としては液体、気体または両者の混合物を使用した。

## 【0035】

## 比較例

管は本発明に従って、粘稠物質の第1の開口部から絞りゾーンの第2の開口部までの長さである距離D、0.512インチ（1.3cm）（これに対して比較例では0である）に配置した。図5から、本発明の方法を用いて形成されたペレットは、寸法が0.537インチ（1.365cm）で、寸法の標準偏差がわずかに0.011インチ（0.028cm）、すなわち、約2.0%であり、予想外の、驚くほどばらつきの少ない寸法を有する。

## 【0039】

## 実施例2～5

実施例2～5に共通する変数を以下に列挙する：

## 【0040】

## 【表2】

ドーブ総流速	0.031ft/秒	(0.0094m/秒)
ドーブマス流量	0.02 lb/分	(10.0gr/分)
水流（絞りゾーンの前）	3.08ft/秒	(0.939m/秒)
水流（絞りゾーン中）	26.2ft/秒	(7.97m/秒)
水の容積流量	4.00gal/分	(15.14リットル/分)
絞りゾーン内径	0.250インチ	(0.635cm)
ドーブオリフィス内径	0.180インチ	(0.457cm)
ドーブ温度	72.0° F	(22.2°C)
水温	53.0° F	(11.7°C)
ドーブ粘度	188,000cp	
ドーブのポリマー%	20.0重量%	
測定ペレット数	20	

## 【0041】

## 【表3】

図3及び4に関しては、以下の条件においてセルロースアセテートドーブをペレットに形成した。

## 【0036】

## 【表1】

ドーブオリフィス内径	5/32インチ	(0.397cm)
ドーブ管外径	1/4インチ	(0.635cm)
給水管内径（狭）	3/8インチ	(0.953cm)
給水管内径（広）	1.0インチ	(2.54cm)
ドーブ流量	0.022 lbs/分	(10.0gr/分)
水流量	3.5gpm	(13.25リットル/分)
水温	81.54° F	(26.49°C)
ドーブ温度	76.36° F	(23.72°C)
ドーブ粘度	200,000cp	
測定ペレット数	100	
ペレット平均長さ	0.516インチ	(1.31cm)
長さの標準偏差	0.146インチ	(0.37cm)

## 【0037】

この比較例から、先行技術に記載されたのと同様な方法を用いて製造されたペレットは2.8%より大きい、許容できないほど高い標準偏差を有することが明白である。さらに、図4に見られるペレットサイズのヒストグラムからは、ある特定の寸法の物質を加工するための系を設計しようとするならば、先行技術では非常に困難であることがわかる。

## 【0038】

## 実施例1

この例においては、条件は以下の条件を除いて前記比較例と同様にした：比較例において形成されたのとはほぼ等しい寸法のペレットが形成されるように、内部

## 実施例2

間隙長さ	0.197インチ	(0.5cm)
ペレット平均長さ	0.180インチ	(0.457cm)
平均長さの標準偏差	0.009インチ	(0.023cm)
ペレットの平均直径	0.152インチ	(0.385cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ	(0.013cm)

## 【0042】

## 【表4】

## 実施例3

間隙長さ	0.394インチ	(1.0cm)
ペレット平均長さ	0.350インチ	(0.890cm)
平均長さの標準偏差	0.010インチ	(0.025cm)
ペレットの平均直径	0.350インチ	(0.890cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ	(0.012cm)

## 【0043】

## 【表5】

## 実施例4

間隙長さ	0.787インチ	(2.0cm)
ペレット平均長さ	0.676インチ	(1.717cm)
平均長さの標準偏差	0.012インチ	(0.030cm)
ペレットの平均直径	0.194インチ	(0.493cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ	(0.013cm)

## 【0044】

【表6】

実施例5

間隙長さ	1.181インチ	(3.0cm)
ペレット平均長さ	1.103インチ	(2.802cm)
平均長さの標準偏差	0.053インチ	(0.134cm)
ペレットの平均直径	0.211インチ	(0.537cm)
平均直径の標準偏差	0.012インチ	(0.031cm)

【0045】

実施例2～5は、間隙長さが増加するにつれて（0.197から1.181インチ）、ペレット長さも増加する（0.180～1.103インチ）ことを示している。従って、ペレット長さは間隙長さDに正比例する（図1）。

【0046】

【表7】

【表8】

ドープ線流速	0.031ft/秒	(0.0094m/秒)
ドープマス流量	0.02 lb/分	(0.0gr/分)
間隙長さ	0.394インチ	(1.00cm)
絞りゾーン内径	0.250インチ	(0.635cm)
ドープオリフィス内径	0.180インチ	(0.457cm)
ドープ温度	72.0° F	(22.2°C)
水温	53.0° F	(11.7°C)
ドープ粘度	186,000cp	
測定ペレット数	20	
ドープのポリマー%	20.0重量%	

【0050】

【表9】

実施例7

水流（絞りゾーン中）	8.540ft/秒	(2.0m/秒)
水流（絞りゾーンの前）	0.770ft/秒	(0.235m/秒)
水の容積流量	1.000gal/分	(3.785リットル/分)
ペレット平均長さ	0.449インチ	(1.140cm)
平均長さの標準偏差	0.008インチ	(0.015cm)
ペレットの平均直径	0.190インチ	(0.482cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ	(0.013cm)

【0051】

【表10】

実施例6

ドープ線流速	0.039ft/秒	(0.0119m/秒)
ドープマス流量	0.02 lb/分	(9.6gr/分)
水流（絞りゾーンの前）	1.21ft/秒	(0.369m/秒)
水流（絞りゾーン中）	29.2ft/秒	(8.91m/秒)
水の容積流量	2.95gal/分	(11.17リットル/分)
絞りゾーン内径	0.203インチ	(0.516cm)
ドープオリフィス内径	0.156インチ	(0.397cm)
ドープ温度	80.3° F	(26.9°C)
水温	71.9° F	(22.2°C)
ドープ粘度	200,000cp	
ドープのポリマー%	22.0重量%	
測定ペレット数	21	
間隙長さ	12.0インチ	(30.5cm)
ペレット平均長さ	11.97インチ	(30.40cm)
平均長さの標準偏差	0.113インチ	(0.288cm)
ペレットの平均直径	0.167インチ	(0.425cm)
平均直径の標準偏差	0.003インチ	(0.007cm)

【0047】

実施例6は、より長い間隙長さを使用すると、より長いペレットを生成でき；間隙長さ12.0インチでは、長さ11.97インチのペレットが得られることを示している。

【0048】

実施例7～11

実施例7～11に共通の変数を以下の列挙する：

【0049】

実施例8

水流（絞りゾーン中）	13.080ft/秒	(3.99m/秒)
水流（絞りゾーンの前）	1.540ft/秒	(0.469m/秒)
水の容積流量	2.000gal/分	(7.57リットル/分)
ペレット平均長さ	0.398インチ	(1.007cm)
平均長さの標準偏差	0.007インチ	(0.018cm)
ペレットの平均直径	0.180インチ	(0.458cm)
平均直径の標準偏差	0.004インチ	(0.010cm)

【0052】

【表11】

実施例9

水流（絞りゾーン中）	19.620ft/秒	(5.98m/秒)
水流（絞りゾーンの前）	2.310ft/秒	(0.704m/秒)
水の容積流量	3.000gal/分	(11.36リットル/分)
ペレット平均長さ	0.362インチ	(0.919cm)
平均長さの標準偏差	0.010インチ	(0.026cm)
ペレットの平均直径	0.178インチ	(0.455cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ	(0.013cm)

【0053】

【表12】

## 実施例10

水流（絞りゾーン中）	26.160ft/秒	(7.97m/秒)
水流（絞りゾーンの前）	3.080ft/秒	(0.939m/秒)
水の容積流量	4.000gal/分	(15.14リットル/分)
ペレット平均長さ	0.350インチ	(0.890cm)
平均長さの標準偏差	0.010インチ	(0.025cm)
ペレットの平均直径	0.179インチ	(0.455cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ	(0.012cm)

【0054】

【表13】

## 実施例11

水流（絞りゾーン中）	32.700ft/秒	(9.97m/秒)
水流（絞りゾーンの前）	3.860ft/秒	(1.177m/秒)
水の容積流量	5.000gal/分	(18.93リットル/分)
ペレット平均長さ	0.325インチ	(0.825cm)
平均長さの標準偏差	0.016インチ	(0.041cm)
ペレットの平均直径	0.181インチ	(0.461cm)
平均直径の標準偏差	0.004インチ	(0.009cm)

【0055】

実施例7～11は、広範囲のペレット成形流体流量を用いてペレットを製造できることを示している。ペレット成形流体流量を増加させると（6.54から32.7フィート/秒）、ペレット長さはわずかに減少する（0.45から0.3インチ）。

## 実施例13

間隙長さ	0.197インチ	(0.50cm)
水の容積流量	3.0gal/分	(11.4リットル/分)
水流（絞りゾーン前）	0.10ft/秒	(0.03m/秒)
水流（絞りゾーン中）	30.36ft/秒	(9.25m/秒)
絞りゾーン内径	0.201インチ	(0.511cm)
ドープオリフィス内径	0.110インチ	(0.279cm)
ドープ温度	127.9° F	(53.3°C)
水温	80.4° F	(26.9°C)
ドープ粘度	186,000cp	
測定ペレット数	20	
ドープのポリマー%	20.0重量%	
ドープ線流速	1.624ft/秒	(0.4950m/秒)
ドープマス流量	0.440 lb/分	(199.80gr/分)
ペレット平均長さ	0.250インチ	(0.635cm)
平均長さの標準偏差	0.026インチ	(0.065cm)
ペレットの平均直径	0.098インチ	(0.248cm)
平均直径の標準偏差	0.006インチ	(0.016cm)

【0059】

実施例12～13から、広範囲のドープ流量にわたって（0.0006～1.624ft/秒）ペレットを製造できることが示される。ドープ流量が異なってもペレット長さはほとんど変化しない。

【0060】

## 実施例14～18

実施例14～18に共通の変数を以下に列挙する：

【0061】

【0056】

## 実施例12～13

【0057】

【表14】

## 実施例12

間隙長さ	0.334インチ	(1.00cm)
水の容積流量	2.0gal/分	(7.6リットル/分)
水流（絞りゾーン前）	1.54ft/秒	(0.47m/秒)
水流（絞りゾーン中）	13.08ft/秒	(3.99m/秒)
絞りゾーン内径	0.250インチ	(0.635cm)
ドープオリフィス内径	0.180インチ	(0.457cm)
ドープ温度	74.3° F	(23.5°C)
水温	54.6° F	(12.6°C)
ドープ粘度	186,000cp	
測定ペレット数	20	
ドープのポリマー%	20.0重量%	
ドープ線流速	0.006ft/秒	(0.0018m/秒)
ドープマス流量	0.004 lb/分	(2.00gr/分)
ペレット平均長さ	0.363インチ	(0.923cm)
平均長さの標準偏差	0.007インチ	(0.017cm)
ペレットの平均直径	0.175インチ	(0.444cm)
平均直径の標準偏差	0.004インチ	(0.011cm)

【0058】

【表15】

【表16】

間隙長さ	0.394インチ	(1.00cm)
水の容積流量	4.0gal/分	(15.1リットル/分)
水流（絞りゾーン前）	3.08ft/秒	(0.94m/秒)
水流（絞りゾーン中）	11.36ft/秒	(3.54m/秒)
絞りゾーン内径	0.250インチ	(0.635cm)
ドープオリフィス内径	0.167インチ	(0.424cm)
ドープ温度	72.0° F	(22.2°C)
ドープマス流量	0.022 lb/分	(10.0gr/分)
ドープ線流速	0.031ft/秒	(0.0094m/秒)
測定ペレット数	20	

【0062】

【表17】

## 実施例14

ドープ粘度	41,000cp	
ドープのポリマー%	15.0重量%	
ドープ温度	73.5° F	(23.1°C)
ペレット平均長さ	0.263インチ	(0.669cm)
平均長さの標準偏差	0.014インチ	(0.036cm)
ペレットの平均直径	0.162インチ	(0.411cm)
平均直径の標準偏差	0.007インチ	(0.017cm)

【0063】

【表18】

実施例15

ドープ粘度	89,000cp
ドープのポリマー%	18.0重量%
ドープ温度	77.2° F (25.1℃)
ペレット平均長さ	0.381インチ (0.968cm)
平均長さの標準偏差	0.011インチ (0.027cm)
ペレットの平均直径	0.181インチ (0.460cm)
平均直径の標準偏差	0.006インチ (0.014cm)

【0064】

【表19】

実施例16

ドープ粘度	186,000cp
ドープのポリマー%	20.0重量%
ドープ温度	72.0° F (22.2℃)
ペレット平均長さ	0.350インチ (0.890cm)
平均長さの標準偏差	0.010インチ (0.025cm)
ペレットの平均直径	0.179インチ (0.455cm)
平均直径の標準偏差	0.005インチ (0.012cm)

【0065】

【表20】

より小さい場合には、ペレットは抵抗力によって変形される。

【0068】

実施例19

【0069】

【表22】

実施例19

間隙長さ	0.197インチ (0.50cm)
ドープ線流速	0.413ft/秒 (0.1259m/秒)
ドープマス流量	0.1443 lb/分 (85.5gr/分)
絞りゾーン内径	0.141インチ (0.358cm)
ドープオリフィス内径	0.125インチ (0.318cm)
ドープ温度	104° F (40.0℃)
水温	70° F (21.3℃)
ドープのポリマー%	20.0重量%
ドープ粘度	120,000cp
測定ペレット数	20
液体中の酸%	77.0%
液体中の水%	23.0%
液体流(絞りゾーン中)	17.15ft/秒 (5.23m/秒)
液体の容積流量	0.83gal/分 (3.14リットル/分)
ペレット平均長さ	0.213インチ (0.541cm)
平均長さの標準偏差	0.008インチ (0.021cm)
ペレットの平均直径	0.138インチ (0.350cm)
平均直径の標準偏差	0.003インチ (0.008cm)

【0070】

実施例19は、混和性液体をペレット成形流体として使用できることが示して

実施例17

ドープ粘度	301,000cp
ドープのポリマー%	22.0重量%
ドープ温度	73.0° F (22.8℃)
ペレット平均長さ	0.378インチ (0.959cm)
平均長さの標準偏差	0.012インチ (0.030cm)
ペレットの平均直径	0.181インチ (0.460cm)
平均直径の標準偏差	0.006インチ (0.016cm)

【0066】

【表21】

実施例18

ドープ粘度	399,000cp
ドープのポリマー%	24.0重量%
ドープ温度	74.0° F (23.3℃)
ペレット平均長さ	0.337インチ (0.855cm)
平均長さの標準偏差	0.020インチ (0.051cm)
ペレットの平均直径	0.183インチ (0.464cm)
平均直径の標準偏差	0.008インチ (0.021cm)

【0067】

実施例14～18は、ペレット長さに対するドープ粘度の影響を示している。最小ドープ粘度(41,000cp)より大きい場合には、ドープ粘度(41,000cp～399,000cp)の、ペレット長さ(0.263インチ～0.337インチ)に対する影響はごくわずかである。最小ドープ粘度(41,000cp)

いる。この場合、ポリマー、セルロースアセテートはペレット成形流体に可溶である。このことは、ポリマーの沈澱はペレット形成に必要なことを示している。

実施例20～21

実施例20～21に共通の変数を以下に列挙する：

【0071】

【表23】

間隙長さ	0.157インチ (0.40cm)
ドープ線流速	0.0070ft/秒 (0.0021m/秒)
ドープマス流量	0.0044 lb/分 (2.0gr/分)
絞りゾーン内径	0.250インチ (0.635cm)
ドープオリフィス内径	0.167インチ (0.424cm)
水温	51.3° F (10.7℃)
ドープ温度	70.3° F (21.8℃)
ドープのポリマー%	20.0重量%
ドープ粘度	301,000cp
測定ペレット数	20

【0072】

【表24】



ペレットを形成できることを示している。

【0076】

【表26】

実施例22

間隙長さ	0.157インチ	(0.40cm)
ドープ線流速	0.0061ft/秒	(0.0018m/秒)
ドープマス流量	0.0044 lb/分	(2.0gr/分)
絞りゾーン内径	0.250インチ	(0.635cm)
ドープオリフィス内径	0.167インチ	(0.424cm)
ドープ温度	74.6° F	(23.7°C)
ドープのポリマー%	24.0重量%	
ドープ粘度	400,000cp	
測定ペレット数	20	
空気圧	15.0psi	
水流（絞りゾーン中）	0.0ft/秒	(0.0m/秒)
水の容積流量	0.0gal/分	(0.0リットル/秒)
ペレット平均長さ	0.181インチ	(0.409cm)
平均長さの標準偏差	0.069インチ	(0.175cm)
ペレットの平均直径	0.084インチ	(0.213cm)
平均直径の標準偏差	0.018インチ	(0.046cm)

実施例20

空気圧	3.0psi	
水流（絞りゾーン中）	13.1ft/秒	(4.0m/秒)
水の容積流量	2.0gal/分	(7.6リットル/秒)
ペレット平均長さ	0.182インチ	(0.462cm)
平均長さの標準偏差	0.011インチ	(0.028cm)
ペレットの平均直径	0.157インチ	(0.400cm)
平均直径の標準偏差	0.006インチ	(0.015cm)

【0073】

【表25】

実施例21

空気圧	8.0psi	
水流（絞りゾーン中）	8.5ft/秒	(2.0m/秒)
水の容積流量	1.0gal/分	(3.8リットル/秒)
ペレット平均長さ	0.198インチ	(0.504cm)
平均長さの標準偏差	0.013インチ	(0.034cm)
ペレットの平均直径	0.157インチ	(0.400cm)
平均直径の標準偏差	0.004インチ	(0.010cm)

【0074】

実施例20～21は、ペレット成形流体が液体もしくは気体、または液体と気体との混合物からなることができることを示している。他の適当な気体（例えば、空気、窒素）もペレット成形流体として使用できる。

【0075】

実施例22

実施例22は、気体のみからなるペレット成形流体を使用して本発明に従って

偏差を有していた。水、酸及び空気をペレット化媒体として使用したが、当業者ならば任意の適当な流体を使用することがわかるであろう。さらに、本発明によれば、液体と気体のような流体相の混合物を用いてペレットを製造することが可能である。

【0078】

本発明を、現在好ましい実施態様に関して説明したが、このような開示は本明細書中に記載した本発明を制限するものと解してはならないことを理解されたい。この開示を読んだ後は、本発明が関係する技術に熟練した者には種々の変更及び修正が明白になることは間違いない。請求の範囲は、本発明の精神及び範囲内のこのような変更及び修正を全て含むと解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1A】

本発明の実施に適当な装置を示す図である。

【図1B】

図1Aに示された装置を用いて形成されるペレットを示す図である。

【図2A】

本発明によるペレットの形成において、内部導管から押出されている粘稠物質を示す横断面図である。

【図2B】

低圧ゾーン、すなわち、第2のゾーンに入る時の粘稠物質のストランドを示す横断面図である。

【図2C】

粘稠物質が第2のゾーンに入る時に本発明に係るペレットが形成されることを示す横断面図である。

【図2D】

本発明の方法に従って形成されたペレットを示す横断面図である。

【図3】

粘稠物質がペレット成形流体液に入った後に段階的圧力低下を経験しない、本発明によらない方法を示す横断面図である。

【0077】

前述の実施例は、図5に見られるように、本発明の方法を用いて製造できる粘稠物質のペレットは、ペレット幅及び長さの標準分布が狭い、実質的に均一のサイズ分布を有することを示している。長さ0.039～11.59インチ及び幅0.118～0.197インチのペレットが製造され、95%より多くのペレットが約12%未満、好ましくは約10%未満、より好ましくは約5%未満の標準

【図4】

図3において示される方法から得られる、広範囲のペレット寸法を示すペレットサイズ分布のヒストグラムである。

【図5】

本発明に従って形成されるペレットの制御されたサイズを示すペレットサイズ分布のヒストグラムである。

【図1A】

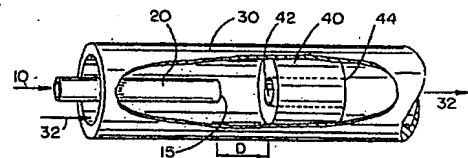


Fig. 1A

【図1B】

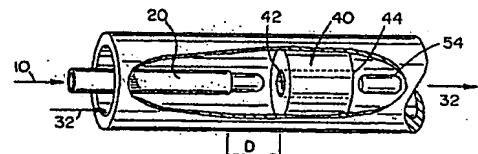


Fig. 1B

【図2A】

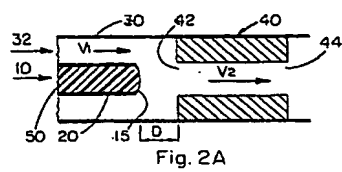


Fig. 2A

【図2B】

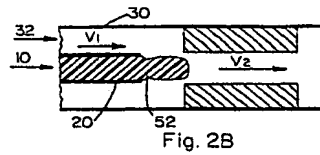


Fig. 2B

【図2C】

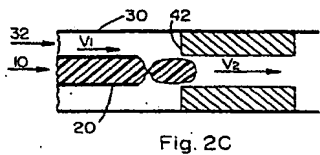


Fig. 2C

【図2D】

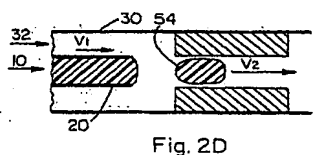


Fig. 2D

【図3】

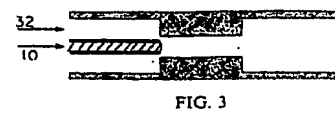


FIG. 3

【図4】

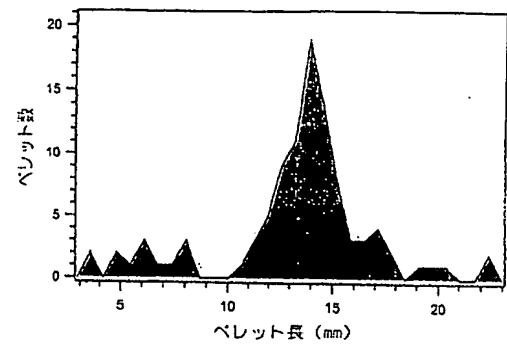


FIG. 4

【図5】

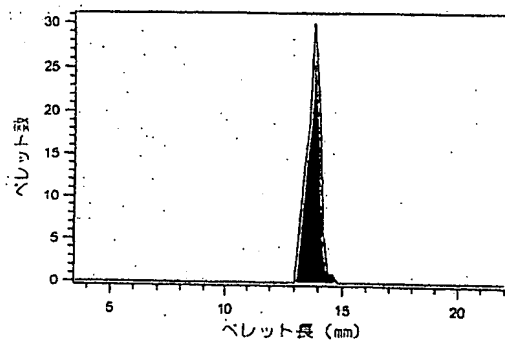


FIG. 5

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト (参考)
B 2 9 K 25:00		B 2 9 K 25:00	
67:00		67:00	
77:00		77:00	
C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY,		
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I			
T, LU, MC, NL, PT, SE), JP			
Fターム(参考)	4F070 AA02 AA11 AA12 AA41 AA47		
	DA12 DA60		
	4F201 AA01 AA03 AA13 AA24 AA29		
	AR02 AR08 AR12 AR17 BA02		
	BC01 BC12 BC15 BD05 BL10		
	BL42		
	4G004 LA08		

## 【國際調查報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J2/06 B29B9/06		Internal Application No PCT/US 99/19402
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J B29B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 134 535 A (SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE ) 27 November 1968 (1968-11-27)  page 1, line 11 - line 21 page 2, line 12 - line 30 page 2, line 63 - line 69 page 3, line 8 - line 55 page 4, line 50 - line 89; figure 1	1, 2, 8-11, 17, 20, 22, 23, 25
A	DE 976 913 C (RÜTGERSWERKE AG) 11 February 1965 (1965-02-11)  page 1, line 1 - line 7 page 3, line 70 - line 111; figure 2  -/-	1-3, 8-11, 17, 19-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 January 2000		Date of mailing of the international search report 17/01/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010, D-69110 Heidelberg NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer Cubas Alcaraz, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat / Application No  
PCT/US 99/19402

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 582 473 A (RIZZI MARC A ET AL) 15 April 1986 (1986-04-15) figures 1-5; examples I-IV	1, 5, 7, 14, 24
A	US 4 013 744 A (WEINLE WERNER ET AL) 22 March 1977 (1977-03-22) cited in the application	I-25

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/19402

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1134535 A		AT 278722 B BE 699995 A CH 478590 A DE 1667264 A DK 133965 B ES 342036 A ES 353961 A FR 1527631 A LU 53905 A NL 6707885 A,B NO 129442 B SE 342149 B	10-02-1970 15-12-1967 30-09-1969 09-06-1971 23-08-1976 16-10-1968 16-10-1969 02-10-1968 08-03-1968 21-12-1967 16-04-1974 31-01-1972
DE 976913 C		NONE	
US 4582473 A	15-04-1986	GB 2160814 A	02-01-1986
US 4013744 A	22-03-1977	AT 342744 B AT 162973 A BE 795724 A CA 1044868 A CH 550259 A DE 2264876 A DE 2208921 A FI 56204 B FR 2173200 A GB 1413356 A IT 978345 B JP 1138788 C JP 48093715 A JP 57027203 B NL 7302427 A,B SE 391744 B US 8335783 I	25-04-1978 15-08-1977 21-08-1973 26-12-1978 14-06-1974 24-04-1975 06-09-1973 31-08-1979 05-10-1973 12-11-1975 20-09-1974 11-03-1983 04-12-1973 09-06-1982 28-08-1973 28-02-1977 30-03-1976

Form PCT/ISA/E10 (patent family annex) (July 1992)